Trichloressigsäure

als Lösungsmittel in der Kryoskopie

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Henriette (Henny) Meyer

aus Wilhelmsburg (Elbe)

Rostock
Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei
1927

Referent: Professor Dr. P. Walden

Zur Bestimmung von Molekulargrößen stehen uns gegenwärtig neben den Dampfdichtebestimmungen für Gase die osmotischen Methoden der Ebullioskopie und Kryoskopie für Flüssigkeiten zur Verfügung. Als Lösungsmittel kommen unter den nicht wässerigen die chemisch indifferenten und die mit den gelösten Stoffen reagierenden in Frage. Zu letzteren gehören die organischen Karbonsäuren, von denen die Ameisensäure und die Essigsäure zu Molekulargewichtsbestimmungen von Elektrolyten häufig verwendet werden [1]). „Ihrer chemischen Natur nach charakterisieren sie sich als Elektrolyte, welche in wässerigen Lösungen die für die Natur und Stärke der Säuren maßgebenden Wasserstoffionen abspalten." —

Die Ameisensäure mit der Dissoziationskonstanten 0,000214 ist der Essigsäure gegenüber ca. 12 mal so stark wie letztere. In ihr sind Säuren assoziiert bis auf Trichloressigsäure und Pikrinsäure, deren Anomalie [2]) Walden auf Solvatbildung zurückführt. Allen binären Salzen gegenüber besitzt sie ein großes Dissoziationsvermögen.

Die Essigsäure, mit der wohl die meisten kryoskopischen Messungen ausgeführt sind, gehört zu den schwachen Säuren, die in wässeriger Lösung nur wenig ionisiert sind. Sie ist für Salze ein schlechtes Lösungs- und Ionisierungsmittel. Nach Walden besitzt sie die [3]) Fähigkeit, 1.) in hohem Grade solvolysierend zu wirken, 2.) in hohem Grade polymere Molekeln in Lösung zu erhalten, und 3.) nur in geringem Betrage die elektrolytische Dissoziation einzuleiten.

Seine Messungen zeigen, daß Pikrate und Salicylate schon in ziemlich schwachen Verdünnungen bis zu 50 % solvolytisch gespalten sind. Die alkylierten Ammoniumverbindungen dagegen ergeben noch in Verdünnungen von $v = 20$ l einen Assoziationsgrad bis $x = 2$.

Die Monochloressigsäure mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 20$ bei 62° (Walden) zeigt von ihrer Muttersubstanz gänzlich verschiedene Resultate. Da sie viel stärker acidativen Charakters ist, besitzt sie als Lösungsmittel die[4]) Fähigkeit, 1.) in hohem Maße solvolysierend zu wirken, 2.) in sehr kleinem Grade polymere Molekeln in Lösung zu erhalten, und 3.) in meßbarem Betrage die elektrolytische Dissoziation einzuleiten. Pikrate und Salicylate sind stark dissoziiert, die primären, sekundären und tertiären Amine gehen von der Polymerie über Monomolekularität zur Dissoziation über; ebenso verhalten sich die untersuchten Salze.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, das Verhalten der Trichloressigsäure — CCl_3COOH — als kryoskopisches Solvens klarzulegen.

Die Trichloressigsäure, das Trisubstitutionsprodukt der Essigsäure, in dem alle 3 H-Atome durch Cl ersetzt sind, wird hergestellt[5]) durch Oxydation von Chloralhydrat mit rauchender Salpetersäure (Clermont)

$$CCl_3C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + O \longrightarrow CCl_3C\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$$

Ebenso kann man auch Eisessig im Sonnenlicht chlolieren. Sie bildet zerfließliche Kristalle vom Schmelzpunkt 57° und dem Siedepunkt 196° bei 760 mm Druck. Infolge ihrer ätzenden Wirkung wird sie medizinisch verwandt, doch wirkt sie im Gegensatz zu Chloral nicht schlafbringend.

In der Reihe der chlorierten Essigsäuren ist sie weitaus die stärkste Säure; ihre Acidität[6]) beträgt $^4/_5$ von der der Salpetersäure, die mit HCl und H_2SO_4 hinsichtlich der Dissoziation und damit der Säurestärke obenansteht. Ueberhaupt wird ja die Ausbildung der Säureeigenschaften durch „negativierende" Gruppen oder Elemente — z. B. Chlor — erleichtert. Die Dissoziationskonstante K, die ein Maß für die Stärke der Säure bildet, nimmt für starke Säuren große, für schwache kleine Werte an. Es seien daher die Dissoziationskonstanten, wie sie Ostwald für die Essigsäuren berechnet hat, angeführt[7]):

Lösungsmittel		100 K
Essigsäure . . .	CH_3COOH	0,00 180
Chloressigsre . .	$CH_2ClCOOH$ . . .	0,155
Dichloressigsre .	$CHCl_2COOH$ . . .	5,14
Trichloressigsre .	CCl_3COOH	121,00

Die Trichloressigsäure ist in wässeriger Lösung weitgehend dissoziiert (Drucker). In konc. H_2SO_4[8]) zeigt sie normale Molekulargrößen, was Hantzsch dadurch erklärt, daß die H_2SO_4 im Gegensatz zum Wasser infolge ihrer erheblichen Leitfähigkeit bereits an sich viel H-ionen enthält und die Bildung von H-ionen aus schwächeren Säuren verhindert. In Ameisensäure, die von Hoenen[9]) untersucht wurde, gab CCl_3COOH eine beinahe normale Depression — es liegt also nur geringe Dissoziation vor. —

Andererseits zeigt ein Vergleich der Dielelektrizitätskonstanten, daß mit steigendem Cl-gehalt ein Abfallen der ε-Werte festzustellen ist:

Lösungsmittel[10]	ε	
Essigsäure	6,29	Drude
Chloressigsre	20, (bei 62°)	Walden
Dichloressigsre	7,8 (bei 60,5°)	Walden
Trichloressigsre	4,55 (bei 61°)	Walden

Da die Dielektrizitätskonstante ein Maß für die depolymerisierende Kraft eines Lösungsmittels ist, indem mit steigendem ε die Dissoziationskraft größer wird, so wäre aus diesen Daten zu folgern, daß die Monochloressigsäure die weitestgehenden Dissoziationen zeigt, daß aber die Trichloressigsäure in ihrem Verhalten der Muttersubstanz ähnlich sein wird, daß sie also ein schlechtes Ionisierungs- und Lösungsmittel für Salze ist.

In dieser Arbeit wurde die CCl_3COOH als kryoskopisches Lösungsmittel benutzt. Es wurden Verbindungen aus allen Körperklassen zu Molekulargewichtsbestimmungen herangezogen, besonders das Verhalten der Salze geprüft, um einen Ueberblick über CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$ und CCl_3COOH zu gewinnen.

Experimenteller Teil.

Die für nachstehende Lösungsversuche, Konstantebestimmungen und Messungen verwendete Trichloressigsäure wurde von der Firma Kahlbaum, D. A. B. V., bezogen. Da die ersten Anteile bereits bei 190° überdestillierten, wurde sie noch einer dreimaligen fraktionierten Destillation unterworfen. Die dabei nicht kondensierten Dämpfe wurden mit Wasser abgeleitet. Die zwischen 195.5—196.5° bei 760 mm Druck übergehende Fraktion wurde gesondert aufgefangen und in braunen Glasstöpselflaschen aufbewahrt. Vor jeder Messung wurde von neuem destilliert und das Destillat zwischen 196—196.5° gleich im gewogenen Beckmann-Rohr aufgefangen.

Da die CCl_3COOH stark hygroskopisch ist, wurden die Messungen in der von Beckmann[11]) für hygroskopische Lösungsmittel angegebenen Apparatur ausgeführt. Als Rührwerk diente ein Platinrührer, der elektrisch betrieben wurde. Die Einführung der Substanzen geschah durch den seitlichen Tubus, je nach dem Verhalten des betreffenden Körpers in Form von Tabletten oder lose mit Hilfe eines kleines Röhrchens, das vor- und nachher gewogen wurde.

Als Thermostat wurde ein Glasstutzen benutzt, der gegen äußere Temperatureinflüsse isoliert wurde. Als Bad diente Wasser, das während der Messung auf ca. 55°, also 2° unterhalb des Gefrierpunktes, konstant gehalten wurde.

Sublimation des Lösungsmittels beim Auftauen wurde durch vorsichtiges Erwärmen des oberen Teiles vom Beckmann-Rohr verhindert.

Der Beginn der Kristallisation zeigte sich durch Abscheidung von feinen, weißen Nadeln bei einer Unterkühlung von ca. 0,5°. Beim Erstarrungspunkt hielt sich der Hg-Faden 1—1½ Minuten konstant.

Die Substanzen für die Messungen wurden größtenteils von der Firma Kahlbaum bezogen, teils stellte Herr Professor Dr. Walden sie liebenswürdiger Weise zur Verfügung. Teilweise wurden die Verbindungen auch selbst hergestellt. — Die Substanzen wurden durch Umkristallisieren, Destillieren usw. gereinigt und die Reinheit durch Kontrolle des Schmelzpunktes festgestellt. Je nach dem Grade der Löslichkeit dauerte ein Versuch 1½—2 Stunden.

I. Teil.

Löslichkeitsversuche.

Um einen Ueberblick über die Löslichkeit der verschiedenen Körperklassen in CCl_3COOH zu gewinnen, wurden zunächst dahingehende Lösungsversuche angestellt.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

l	= löslich
ll	= leicht löslich
sl	= schwer löslich
ssl	= sehr schwer löslich
unl.	= unlöslich
Schmp.	= Schmelzpunkt
S. p.	= Siedepunkt

A. Organische Verbindungen.

			Schm.-P.
Anthrazen	$C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} C_6H_4$	ssl	217°

			Schm.-P.
Phenanthren	$C_6H_4 - CH$ $\quad\quad\quad

			S.-P.
Acetessigester	$CH_3\,CO\,CH_2\,CO\,CH_3$	l l	180°
			Schm.-P.
Salol	$C_6H_4(OH)\,COO\,C_6H_5$	l l	42°
			S.-P.
Anisol	$C_6H_5\,O\,CH_3$	l l	154°
Phenetol	$C_6H_5\,O\,C_2H_5$	l l	168°
			Schm.-P.
Benzoesäure	$C_6H_5\,COOH$	l l	121°
o — Salicylsäure	$C_6H_4\langle^{OH}_{COOH}$	l l	155°
m — Oxybenzoesäure		s l	188°
p — Oxybenzoesäure		unl	210°
o — Nitrobenzoesäure	$C_6H_4\langle^{NO_2}_{COOH}$	l	147°
m — Nitrobenzoesäure		s l	141°
p — Nitrobenzoesäure		s s l	238°
o — Toluylsäure	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{COOH}$	l l	104°
m — Toluylsäure		l	110°
p — Toluylsäure		s l	179°
Zimtsäure	$C_6H_5\,CH{=}CH\,COOH$	l l	133°
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}\,COOH$	l	69°
Palmitinsäure	$C_{15}H_{31}\,COOH$	l	62°
Diacetbernsteinsäure	$(COOH)_2\,[CH(COCH_3)]_2$	l l	
Terephthalsäure	$C_6H_4(COOH)_2$	unl subl.	
Oxalsäure	$COOH - COOH$	unl	189°
Phtalsäureanhydrid	$C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle O$	l	128°
Bernsteinsäureanhydrid	$CH_2 - CO \rangle O$ $CH_2 - CO$	l	120°

Organische Verbindungen sind also in großer Anzahl in Trichloressigsäure leicht löslich bis löslich. Es zeigte sich, daß bei stellungsisomeren Körpern die Löslichkeit von o- nach p- erheblich abnimmt, teils bis zur Unlöslichkeit führt. Häufung von (OH)-Gruppen

mindert die Löslichkeit herab, ebenso beeinflußt Häufung von (NO_2)-Gruppen negativ, wie ein Vergleich zwischen o-Nitroanilin und Pikrinsäure zeigt.

Die organischen Säuren sind durchweg leicht löslich, doch wird durch mehrere Carboxylgruppen sogar Unlöslichkeit hervorgerufen. Säuren der aromatischen oder der Fettreihe zeigen keinen Unterschied.

Von den Aminen war nur das sekundäre Diphenylamin leicht löslich, das wohl mit CCl_3COOH sich zum Salz Diphenylamintrichloracetat vereinigt.

Aus der Klasse der organischen Verbindungen wurden Stoffe, die sich im Solvens monomolekular verhielten, zur Bestimmung der Gefrierkonstanten ausgewählt.

B. Elemente.

Quecksilber	Hg	unl	Phosphor	P	unl
Schwefel rhomb.	S	unl	Jod	J	s l
amorph.	S	unl			
Selen metall.	Se	unl			
rot	Se	unl			

Von den untersuchten Elementen erwies sich also nur das Jod als löslich, allerdings auch nur beim Erwärmen und in Konzentration unter 1,5 %.

In Eisessig [12]) lösen sich auch Phosphor und Selen (metallisch), in Chloressigsäure aber schon nicht mehr.

C. Salze.

a) rein anorganische Salze.

K — CL, unl
„ — Br unl
„ — J s s l
„ — CN s s l
„ — CSN unl
„ — NO_3 zersetzt sich, beim Kochen spaltet sich NO_2 ab.

K — ClO_4 unl
K_2 SO_4 s s l

Ebenso wie die K- verhielten sich auch die Na- und Li-Salze, soweit sie untersucht wurden. Ein geringer Unterschied zeigte sich bei den Ammoniumsalzen:

NH_4 C S N l
„ J s s l
„ NO_3 s s l, beim Kochen Abspaltung von NO_2.

Die Salze der Erdalkalimetalle waren schwer bis unlöslich:

Ca Cl_2 s l
„ $(NO_3)_2$ s s l, zersetzt sich.
Mg SO_4 unl
Cu Br s s l
Cu Cl_2 unl
Hg Cl_2 unl
Hg J_2 s s l bei längerem Kochen. Die rote Farbe schlägt in gelb um.

Soweit die übrigen Metallsalze untersucht wurden, waren sie in CCl_3 COOH unlöslich.

Von rein anorganischen Salzen erwiesen sich die meisten als unlöslich. Schwer löslich waren bei längerem Kochen einige Alkali- und Erdalkalisalze. Sie konnten jedoch bis auf das Ammoniumrhodanid NH_4 CSN nicht zu Messungen benutzt werden (siehe Messung Nr. 28).

b) alkylierte Ammoniumsalze.

Es stellte sich heraus, daß die alkylierten Ammoniumsalze im Gegensatz zu dem NH_4Cl, bzw. NH_4J in CCl_3COOH leicht löslich waren. Eine Reihe von ihnen wurden daher zu Messungen herangezogen. — Ebenso erwies sich das Triäthylsulfinjodid $(C_2H_5)_3SJ$ als löslich und wurde einer Molekulargewichtsbestimmung unterzogen.

c) organische Salze.

Es sind hierunter zusammengefaßt die salzartigen Verbindungen organischer Säuren mit organischen Basen einerseits, andererseits die Salze aus organischen Säuren mit Metallen.

1. Äthylbenzyl — β — naphtylamin — pikrat 1 l gelbe Lösung

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N - C_{10}H_7 \,.\, C_6H_2\,(OH)\,(NO_2)_3$$

μ-Methyläthylanilinoxydpikrat 1 l gelb

$$C_9H_{11}\,ON \,.\, C_6H_2\,(OH)\,(NO_2)_3$$

Methylbenzylanilin-pikrat 1 l gelb

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N\,C_6H_5 \,.\, C_6H_2\,(OH)\,(NO_2)_3$$

Anthracenpikrat Schmp. 181° 1 in Lösung blau, 1 . Anthracen . 2 Pikrinsäure dann kirschrot

2. K-trichloracetat $CCl_3\,COOK$ l l

-oxalat $\begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix}$ unl

Na-acetat $CH_3\,COO\,Na$ s s l

-butyrat $C_3H_7\,COO\,Na$ unl

NH_4-oxalat $\begin{matrix} COO\,NH_4 \\ | \\ COO\,NH_4 \end{matrix}$ unl

K-pikrat $C_6H_2\,(NO_2)_3\,(OK)$ l l gelb

NH_4-pikrat $C_6H_2\,(NO_2)_3\,(O - NH_4)$ l l gelb

Tetraäthylammoniumpikrat $C_6H_2\,(NO_2)_3 - [ON(C_2H_5)_4]$ l l gelb

Von den Salzen der 1. Gruppe waren alle untersuchten leichtlöslich bis löslich, bei denen der 2. Gruppe lösten sich nur die Pikrate und Trichloracetate.

Zusammenfassend hatten die orientierenden Lösungsversuche nun folgendes Ergebnis:

I. Organische Verbindungen sind leicht löslich resp.

löslich. Schwer bis unlöslich sind unter ihnen die p-Verbindungen und Körper mit mehreren (OH)-, (NO_2)- und (COOH)-Gruppen.

II. Von Elementen lösten sich nur das Jod, ebenso waren die reinanorganischen Salze unlöslich bzw. schwerlöslich bis auf das NH_4CSN.

III. Löslich hingegen waren die alkylierten Ammoniumsalze und die salzartigen Verbindungen zwischen organischen Basen, bzw. Kohlenwasserstoffen und organischen Säuren. Eine Ausnahme bilden die Metallsalze der organischen Säuren, die bis auf Trichloracetate und Pikrate unlöslich sind.

Zu Molekulargewichtsbestimmungen wurden daher die Verbindungen unter I und III herangezogen und aus der II. Gruppe nur je ein Vertreter: Jod und NH_4CSN.

II. Teil.

Ermittelung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung.

Die kryoskopische Konstante der CCl_3COOH wird von K. Brand zu 120,7 angegeben. Durch orientierende Messungen mit Naphtalin ermittelte er die molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu 122,3 und 119,1. Als Mittelwert benutzte er 120,7 für die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts von trichloressigsaurem p-p' Azophenylmethylsulfid in CCl_3COOH.

Zur Nachprüfung, bzw. Neubestimmung der Konstante wurden verwandt: 2 Ketone, 1 Amin und 1 Aminophenol. Es wurden je 2 Reihen von Kontrollmessungen ausgeführt.

Es bedeutet:

p = eingewogene Substanzmenge auf 100 gr. Solvens.

$\triangle$ = abgelesene Gefrierpunktsdepression in $\frac{1}{1000}^{0}$

M = theoretisches Molekulargewicht.

K = die für die jeweilige Substanzmenge geltende Konstante.

v = das mit Hilfe des spez. Gewichtes bei der Gefriertemperatur ermittelte Volumen in l, das 1 g Mol bei der Koncentr. p enthält (d, cf. p. 17)

Benzil $C_6H_5CO\text{-}COC_6H_5$ M = 210,08

Nr.	p	△	K	v
1	0,893	511	120,2	14,650
2	0,896	510	119,6	14,67
1	1,658	932	118,1	8,03
2	1,772	985	116,7	7,60
2	2,324	1283	116,0	5,84
1	3,112	1710	115,4	4,38
2	3,007	1649	115,2	4,54
2	3,683	1993	113,7	3,76
1	3,920	2094	112,2	3,58

Benzil, ein aromatisches Diketon, wurde durch Kondensation von C_6H_5CHO mit KCN und nachfolgender Oxydation des Benzoin hergestellt. Nach Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es den konstanten Schmelzpunkt 95 °.

Benzophenon $C_6H_5CO\,C_6H_5$ M = 182,05

Nr.	p	△	K	v
1	0,2997	200	121,5	37,43
2	0,462	304	119,7	24,65
1	0,517	338	119,0	22,15
2	0,933	597	116,4	15,54
1	1,047	666	115,8	11,24
2	1,648	1016	112,2	7,36
1	1,884	1148	110,9	6,52
2	2,110	1270	109,6	5,89

Das aromatische Keton wurde von Kahlbaum bezogen. Es zeigte den Schmelzpunkt 48 °.

Diphenylamin $C_6H_5NHC_6H_5$ M = 169,1

Nr.	p	△	K	v
1	0,3487	251	121,7	29,72
2	0,837	584	117,9	12,42
1	0,949	625	116,1	11,47
2	1,625	1273	113,3	6,71
1	1,922	1297	114,1	5,78
2	2,306	1424	112,2	4,85
1	2,267	1481	110,5	5,05
2	2,850	1850	110,7	4,09

Als 3. Objekt der Bestimmung wurde ein sekundäres Amin genommen, daß sich in CCl_3COOH monomolekular verhält.

Phenacetin $C_2H_5O—C_6H_5NH—COCH_3$
M = 179,11

Nr.	p	△	K	v
1	0,288	195	121,3	38,37
2	0,4047	271	119,9	27,63
2	1,006	658	117,2	11,38
1	1,296	869	116,5	8,88
2	1,601	1039	116,3	7,19
1	1,573	1051	116,0	7,35
2	2,149	1398	116,5	5,35
1	2,813	1770	112,7	4,23

Das Phenacetin ist ein abgesättigtes, neutral reagierendes Aminophenol vom Schmelzpunkt 135°.

Der Mittelwert aus diesen Messungen nach Extrapolation auf unendliche Verdünnung betrug 122,0 für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Diese Konstante K = 122,0 wurde den kryoskopischen Messungen zugrunde gelegt.

III. Teil.

Untersuchung des Verhaltens verschiedener Körperklassen in Trichloressigsäure beim Gefrierpunkt.

In den folgenden Tabellen bezeichnet:

p = Gramm gelöster Substanz auf 100 gr Solvens
$\triangle$ = abgelesene Gefrierpunktserniederung — in $^1/_{1000}{}^0$

M = gefundenes Molekulargewicht = $\frac{K \cdot p}{\triangle}$

M_{theor} = aus der chemischen Formel berechnetes Molekulargewicht

$x = \frac{1}{i}$ Assoziationsgrad

$i = \frac{M_{theor}}{M}$, Solvolysationsgrad nach van t'Hoff

v = Volumen in Litern = $\frac{100 \cdot M}{d \cdot p} = \frac{61.36 \times M}{p}$

Daten der Trichloressigsäure:

Schmelzpunkt = 57°
Erstarrungspunkt = 59.1°
Siedepunkt = 196.5°
Dichte = 1,6298 bei 60° (Perkin) [14]
Molekulargewicht = 163,39
elektrol. Dissoziationskonstante = 1,21 (Ostwald)
Gefrierkonstante = 122
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 4.55$ bei 61° (Walden)

A. Organische Verbindungen.

Organische Verbindungen lösten sich in großer Zahl; es wurden aus den einzelnen Gruppen je einige Vertreter über ihren Molekularzustand in CCl_3COOH untersucht.

a) Kohlenwasserstoffe.

1. Naphthalin $C_{10}H_8$ $M_{theor.} = 128$ Schmp. 80°

p	△	M	x	v
0,2915	273	130,3	1,02	27,43
0,3982	371	131,0	1,02	20,20
0,8473	770	134,2	1,05	9,72
1,008	904	136,0	1,06	8,28
1,422	1225	141,6	1,11	6,1

2. Phenanthren $C_{14}H_{10}$ $M_{theor.} = 178.08$ Schmp. 100°

p	△	M	x	v
0,3945	268	179,6	1,01	27,94
0,8945	581	187,8	1,06	12,88
1,501	962	190,3	1,07	7,78
2,769	1720	196,4	1,10	4,35
3,346	2015	202,5	1,14	3,71
3,750	2172	210,6	1,18	3,45

Kohlenwasserstoffe verhalten sich monomolekular.

b) Alkohole.

3. Borneol $C_{10}H_{18}O$ $M_{theor.} = 154.14$ Schmp. 204°

p	△	M	x	v
0,279	220	154,8	1,005	34,05
0,561	437	156,7	1,02	17,14
0,970	740	159,9	1,04	10,12
1,385	1054	160,3	1,04	7,10
1,803	1365	161,2	1,05	5,49
2,332	1744	163,2	1,06	4,29

4. Oxyhydrochinon $C_6H_3(OH)_3$ $M_{theor.} = 126$ Schmp. 141°

p	△	M	x	v
0,248	239	126,5	1,00	31,30
0,5500	528	127,1	1,01	14,18
1,036	843	149,9	1,19	8,88
1,531	1142	163,5	1,29	6,55

Die Lösung war grünlich gefärbt; die nächste Tablette löste sich nur sehr langsam, so daß sie nicht mehr gemessen werden konnte.

5. Mannit $C_6H_{14}O_6$ $M_{theor.} = 182.11$ Schmp. 166°

p	△	M	x	v
0,1526	102	182,5	1,003	73,38
0,7008	437	195,7	1,08	17,13
0,8379	503	203,2	1,12	14,88
1,134	678	204,1	1,12	11,04
1,737	1016	208,6	1,14	7,37
2,063	1174	214,4	1,18	6,38

Die nächste Menge löste sich nicht mehr.

Alkohole sind normal bis schwach polymer gelöst, Häufung von (OH)-Gruppen bewirkt schwerere Löslichkeit und ein geringes Ansteigen des Assoziationsgrades.

c) Phenole.

6. Thymol $C_{10}H_{14}O$ $M_{theor.} = 150.1$ Schmp. 51°

p	△	M	x	v
0,3885	311	152,4	1,02	24,07
0,8808	693	155,1	1,03	10,81
1,601	1195	163,4	1,09	6,26
2,188	1584	168,5	1,12	4,72
2,741	1960	170,6	1,14	3,82
3,449	2411	173,8	1,16	3,09

Thymol zeigt dasselbe Verhalten wie die Alkohole.

7. Pikrinsäure $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ M = 229.05
Schmp. 122°

p	△	M	i	v
0,2969	181	200,1	1,15	41,36
0,4778	279	209,0	1,10	26,83
0,7783	433	219,3	1,04	17,28
0,8958	476	229,6	x = 1,00	15,73

Die nächste Menge, in Pulverform eingetragen, war nicht mehr löslich. Die Lösung war schwach gelb gefärbt. In stark verdünnter Lösung war die Pikrinsäure etwas dissoziiert, mit steigender Konzentration monomolekular. Es ist wohl anzunehmen, daß die starke Trichloressigsäure die Jonendissoziation der Pikrinsäure zurückdrängt, worauf auch die schwache Färbung deutet. Das Pikrinsäure-anion färbt intensiv gelb.

d) Ester und Äther.

8. carbaminsaur. Äthyl $NH_2COOC_2H_5$ M = 89.06
theor.
Schmp. 50°

p	△	M	x	v
0,408	518	95,7	1,08	11,70
1,002	1230	99,4	1,12	6,09
1,496	1806	100,8	1,13	4,14
2,155	2580	101,9	1,14	2,90
2,765	3289	102,5	1,15	2,28
3,385	4033	102,4	1,15	1,87

9. Salol $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$ M = 214.08
Schmp. 42°

p	△	M	x	v
0,444	248	218,4	1,02	30,18
0,8223	453	221,5	1,03	16,53
1,366	738	225,8	1,06	10,14
1,898	1024	226,2	1,06	7,31
2,411	1289	228,2	1,07	5,81
2,624	1395	229,5	1,07	5,37

Da sich die beiden untersuchten Verbindungen monomolekular verhielten, wurde von weiteren Messungen in dieser Körperklasse abgesehen.

c) Ketone.

10. Benzil $C_6H_5CO—COC_6H_5$ $M_{theor.}=210.08$ Schmp. 95°

p	△	M	x	v
0,893	511	213,2	1,01	14,65
0,896	510	214,2	1,02	14,67
1,658	932	217,0	1,03	8,03
1,772	985	219,5	1,04	7,60
2,324	1283	221,0	1,05	5,84
3,007	1649	222,5	1,06	4,54
3,112	1709	221,9	1,06	4,38

11. Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$ $M_{theor.}=182.05$ Schmp. 48°

p	△	M	x	v
0,2997	200	182,8	1,00	37,43
0,462	304	185,6	1,04	24,65
0,5169	338	186,6	1,04	22,15
0,933	597	190,7	1,05	12,54
1,047	666	191,8	1,06	11,24
1,648	1016	197,8	1,09	7,36
1,884	1148	200,2	1,10	6,52
2,110	1270	202,6	1,11	5,89
2,476	1485	203,4	1,12	5,04
2,918	1731	205,7	1,13	4,33

Ketone sind in Trichloressigsäure monomolekular gelöst.

f) Säureanhydride.

12. Phtalsäureanhydrid $C_8 H_5 O_3$ $M_{theor.} = 148.03$ Schmp. 128°

p	△	M	x	v
0,4233	275	187,8	1,27	27,22
0,8818	571	188,5	1,27	14,80
1,502	968	189,2	1,29	7,73
1,938	1237	191,1	1,29	6,05
2,538	1588	194,4	1,31	4,72
3,166	1965	196,3	1,33	3,81

13. Bernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_2\,CO \\ CH_2\,CO \end{matrix}\!\!>\!O$

$M_{theor.} = 100.03$ Schmp. 120°

p	△	M	x	v
0,2892	314	112,4	1,12	23,85
0,5791	568	124,4	1,24	13,18
0,8896	850	127,7	1,28	8,81
1,292	1210	130,3	1,30	6,19

Die nächste Tablette löste sich nicht mehr.

Die Säureanhydride sind schwach polymer, sie lehnen sich in ihrem Verhalten an die Säuren an.

g) Oxime.

14. Dimethylglyoxim $C_4 H_6 (NOH)_2$ $M_{theor.} = 116.08$

Schmp. 234°

p	△	M	x	v
0,4109	402	124,7	1,07	18,62
0,8624	841	125,1	1,08	8,90
1,298	1258	125,8	1,08	7,32
1,820	1750	126,9	1,09	4,28
2,363	2239	128,7	1,11	3,34

Das Oxim löste sich zu normalen Molekülen.

h) Amide und Amine.

15. Acetamid $CH_3 CO NH_2$ $M_{theor.} = 59.05$ Schmp. 80°

p	△	M	x	v
0,3368	694	59,21	1,003	10,79
0,4099	830	60,25	1,02	9,02
0,6234	1240	61,34	1,04	6,04
1,118	2153	63,35	1,07	3,48
1,152	2281	61,63	1,05	3,28
1,596	3000	64,90	1,10	2,49
1,690	3112	66,27	1,12	2,41
2,058	3725	67,40	1,14	2,01
2,128	3761	69,04	1,17	2,00
2,670	4570	71,32	1,21	1,64

16. Cyanacetamid $CH_2 \begin{cases} CN \\ CONH_2 \end{cases}$ $M_{theor.} = 84.05$ Schmp. 118°

p	△	M	x	v
0,3978	570	85,17	1,01	13,14
0,8841	1231	87,62	1,04	6,08
1,419	1913	90,50	1,08	3,92
1,931	2631	89,55	1,07	2,85
2,451	3290	90,88	1,08	2,28
2,950	3946	91,21	1,09	1,90

17. Benzamid $C_6 H_5 CO NH_2$ $M_{theor.} = 121.06$ Schmp. 128°

p	△	M	x	v
0,5104	488	127,6	1,05	15,34
0,9515	897	129,4	1,07	8,35
1,532	1410	132,6	1,10	5,31
2,231	2037	133,6	1,10	3,67
2,659	2392	135,6	1,12	3,13
2,946	2512	143,1	1,18	2,98

18. Diphenylamin $C_6H_5NHC_6H_5$ $M_{theor.} = 169.1$
Schmp. 54°

p	△	M	x	v
0,3487	251	169,5	1,00	29,72
0,7789	559	170,0	1,01	12,42
0,9491	652	177,6	1,05	11,47
1,511	1034	178,3	1,06	6,71
1,922	1297	180,8	1,07	5,78
2,145	1435	182,4	1,08	4,85
2,266	1481	186,7	1,10	5,05
2,825	1810	190,4	1,13	4,097

Die Lösung war gelb-grün gefärbt.

Sowohl die Säureamide wie auch das sekundäre Amin verhalten sich in Trichloressigsäure normal bis schwach polymer. Es ist wohl als sicher anzunehmen, daß die Amine, die ja stark basischen Charakter haben, sich mit einem sauren Lösungsmittel unter Salzbildung vereinigen. Es wurden also in nachfolgender Tabelle die Werte für Diphenylamin umgerechnet auf:

19. Diphenylamin-trichloracetat $C_6H_5NHC_6H_5 . CCl_3COOH$ $M_{theor.} = 284.45$

p'	△	m'	x'	v
0,5866	251	285,1	1,00	29,72
1,310	559	285,9	1,01	12,42
1,596	652	298,6	1,05	11,47
2,542	1034	299,9	1,06	6,71
3,233	1297	304,1	1,07	5,78
3,608	1435	306,7	1,08	4,85
3,812	1481	314,0	1,10	5,05
4,752	1810	320,3	1,13	4,097

i) Säuren.

20. Benzoesäure C_6H_5COOH $M_{theor.} = 122.05$

Schmp. 121°

p	△	M	x	v
0,2350	208	137,8	1,13	35,98
0,4201	358	143,2	1,18	20,92
0,6446	508	154,5	1,27	14,71
0,9323	727	156,5	1,28	10,54
1,304	978	162,7	1,33	7,66
2,364	1752	164,6	1,35	4,27

21. Salicylsäure $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$ $M_{theor.} = 138.05$

Schmp. 155°

p	△	M	x	v
0,2892	249	141,7	1,03	30,60
0,5973	405	142,9	1,04	14,68
0,7146	591	147,5	1,05	12,87
0,9391	763	153,7	1,11	10,04
1,272	991	156,6	1,13	7,55
1,841	1383	162,4	1,18	5,41
2,423	1746	169,3	1,23	4,29

22. Zimtsäure $C_6H_5CH = CHCOOH$ $M_{theor.} = 148.06$

Schmp. 133°

p	△	M	x	v
0,2343	186	153,7	1,04	40,25
0,5819	445	159,5	1,08	16,82
0,9685	709	166,7	1,13	11,78
1,366	955	174,5	1,18	7,84
1,800	1252	175,4	1,19	5,98
2,250	1537	178,6	1,21	4,87

23. o — Nitrobenzoesäure $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ COOH \end{cases}$

$M_{theor.} = 167.05$ Schmp. 147°

p	△	M	x	v
0,2960	194	186,1	1,11	38,58
0,5701	366	190,1	1,14	20,46
0,7365	460	195,3	1,17	16,27
1,027	589	212,6	1,27	12,70
1,218	687	216,3	1,29	10,90
1,473	823	218,3	1,31	9,05
1,764	976	220,4	1,32	7,67
2,068	1124	224,5	1,34	6,66

24. o — Toluylsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$ $M_{theor.} = 136.06$

Schmp. 104°

p	△	M	x	v
0,2875	257	136,4	1,00	29,11
0,6456	564	139,7	1,03	13,28
1,021	868	143,5	1,06	8,62
1,487	1231	147,4	1,08	6,08
1,923	1538	152,6	1,12	4,84
2,369	1855	155,8	1,15	4,04

25. m — Toluylsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$ $M_{theor.} = 136.06$

Schmp. 110°

p	△	M	x	v
0,4209	375	137,0	1,01	19,97
0,8289	738	137,0	1,01	10,14
1,420	1233	140,4	1,03	6,07
1,953	1684	141,5	1,04	4,45
2,474	2058	146,8	1,05	3,64
3,068	2375	157,6	1,16	3,15

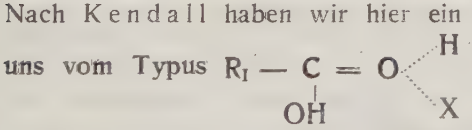
26. Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$ $M_{theor.}=256.26$
Schmp. 62°

p	△	M	x	v
0,3472	137	309,2	1,21	54,65
0,4336	171	309,4	1,21	43,79
0,7163	280	312,1	1,22	22,82
0,8394	328	312,2	1,22	22,81
1,000	487	315,4	1,23	19,35

Palmitinsäure löste sich nur schwer, die nächste Tablette nicht mehr.

Die untersuchten Säuren verhielten sich in CCl_3COOH normal bis schwach polymer. Dabei machte es keinen Unterschied, ob Säuren der aromatischen oder der aliphatischen Reihe gewonnen waren. Auch Einführung von (OH) oder (NO_2)Gruppen sowie Doppelbindung und Stellungsisomerie bewirkten kein anderes Ergebnis, letztere nur schwerere Löslichkeit.

Daß manche schwachen Säuren sich mit der Trichloressigsäure zu Additionsverbindungen vereinigen, ist bewiesen durch die Tatsache, daß man aus äquimolekularen Mengen Benzoesäure und Trichloressigsäure eine Verbindung $C_6H_5COOH \cdot CCl_3COOH$ vom Schmelzpunkt 36,4° hergestellt hat[15]), ebenso Verbindungen aus CCl_3COOH und o- bzw. m-Toluylsäure. Nach Kendall haben wir hier ein Oxoniumsalz vor uns vom Typus



doch ist die Bildung solcher Additionsverbindungen abhängig von der Säurestärke der Komponenten. Bei den vorliegenden Messungen können solche Solvate — die als intermediärer Zustand bei Kondensationen und als nicht stabil bezeichnet werden — nicht bestehen; aus den Daten müßte dann eine Abnahme der Assoziation folgen, was nicht der Fall ist.

Nach Hantzsch[25]) kann die CCl_3COOH in zwei Formen reagieren, und zwar 1. als Pseudosäure oder wahre Hydroxylverbindung nach der Formel $CCl_3C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$ und 2. als echte Säure mit ionogen gebundenem H nach der Formel $CCl_3C\begin{matrix}=O\\-O\end{matrix}\Big\}H$. Nur letztere spaltet H-ionen ab; in dieser Form ist die Trichloressigsäure in Wasser enthalten. Mit Lösungsmitteln bildet sie „heterogene Assoziationsprodukte" von verschiedener Qualität. So ist die Verbindung $CCl_3C\begin{matrix}=O\\-O\end{matrix}\Big\}H\ (C_2H_5OH)_n$ labil und lagert sich in das stabile Alkoholat der Pseudocarbonsäure $CCl_3C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}\ (HOC_2H_5)_n$ um. Diese Form nennt Hantzsch Esterformel. Als Lösungsmittel für Säuren würde also, wie sich aus den Daten ergibt, die CCl_3COOH als Pseudosäure reagieren.

Aus vorstehenden Messungen ersieht man, daß organische Verbindungen durchweg monomolekular gelöst sind. Schwach polymer sind Säuren, Säureanhydride und mehrwertige Alkohole. Oxyhydrochinon ergab bei $v = 71$ den Assoziationsgrad $\times = 1{,}29$, Mannit $\times = 1{,}2$.

Da sich organische Basen mit sauren Lösungsmitteln unter Salzbildung vereinigen, wurden die gefundenen Werte für Diphenylanin umgerechnet auf Diphenylamintrichloracetat.

Von den Phenolen zeigte sich Thymol monomolekular, die Pikrinsäure dagegen war in größeren Verdünnungen — noch bei $v = 151$ — schwach dissoziiert, mit steigender Konzentration monomolekular.

Dies Verhalten ähnelt dem in Eisessig und Monochloressigsäure, in denen die Dissoziation in starker

Verdünnung schwach ist und mit steigender Konzentration zur Monomolekularität übergeht.

B. Elemente.

Da nur Jod sich in CCl_3COOH löste, so wurde nur dieses nach der Reinigung durch Sublimation einer Messung unterzogen.

27. Jod J At.-gew. 126.9

p	△	M	x	v
0,4373	220	242,5	1,91	34,03
0,5356	251	260,5	2,05	29,84
0,7373	341	263,8	2,08	21,94
1,184	515	280,6	2,21	14,54

Die nächste Menge löste sich nicht mehr. Es erwies sich, daß das Jod in CCl_3COOH zweiatomig gelöst ist. Damit schließt es sich seinem Verhalten in allen bisher untersuchten Lösungsmitteln an. Die Lösung war violett bis rot gefärbt, was auf freie, nicht an CCl_3COOH gebundene Jodmoleküle deutet. Es löste sich langsam, mit steigender Konzentration nur sehr schwer.

C. Salze.

Von rein anorganischen Salzen wurden Meßversuche gemacht mit Jodkali, Chlorcalcium und Ammoniumjodid; doch lösten sie sich nur so minimal, daß keine Resultate erzielt werden konnten. Beim KJ trat Violettfärbung auf, was auf Dissoziation schließen läßt. Gemessen wurde:

28. Ammoniumrhodanid NH_4CSN $M = 76.1$ theor.

p	△	M	x	v
0,2411	774	38,0	2,00	9,67
0,3797	1198	38,66	1,97	6,25
0,5309	1639	39,52	1,92	4,57
0,8464	2082	39,21	1,94	2,84
1,153	3230	43,54	1,75	2,32

Die Lösung von NH_4CSN in Trichloressigsäure war schwach gelb, in größeren Konzentrationen tiefgelb. Die Dissoziation des Rhodanids beruht auf einer Verdrängungsreaktion, indem die CCl_3COOH die HCSN aus ihren Salzen frei macht:

$NH_4 | CSN + H) O\text{-}OC CCl_3 \rightarrow NH_4 (C Cl_3 COO) + HCSN$

Derselbe Vorgang spielt sich auch in Eisessig und Chloressigsäure ab, es sei deshalb eine Zusammenstellung der drei Lösungsmittel angefügt:

CH_3COOH . . . Salz . . . NH_4CSN . . . bei $[v = 10\,l$ . . . $i = 1.02$

$CH_2ClCOOH$ . . . Salz . . . $KCSN$ . . . bei $[v = 10\,l$ . . . $i = 1.72$

CCl_3COOH . . . Salz . . . NH_4CSN . . . bei $[v = 10\,l$ . . . $i = 2.00$

Daß auch eine elektrolytische Dissoziation mitspielt, kann man bei der starken Acidität der CCl_3COOH vielleicht auch annehmen. Möglich wäre auch — analog zu $CH_2(CSN)COOH$ aus $CH_2ClCOOH$ — die Bildung von Trirhodanessigsäure:

$x\text{—Solvens} + 3NH_4CSN \rightarrow (x-1)\,Solvens + C(CSN)_3COOH + 3NH_4Cl$

Doch wäre dann mit einer noch weiteren Dissoziation zu rechnen.

b) alkylierte Ammoniumsalze.

29. Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$ $M = 257$ theor.

	p	△	M	x	v
	0,2728	117	284,4	1,11	63,97
	0,5166	179	352,1	1,37	41,82
II	0,4731	158	365,8	1,42	47,44
	0,9021	253	435,0	1,69	29,59
	1,146	275	508,5	1,97	27,23
II	1,353	282	585,4	2,28	26,55
	1,987	332	730,3	2,84	22,54
II	2,525	501	773,8	3,01	18,80
II	3,379	526	783,7	3,05	14,23

Das Tetraäthylammoniumjodid löst sich zum Unterschied vom NH_4J leicht in CCl_3COOH mit rotbrauner Farbe.

30. Tetrapropylammoniumjodid $(C_3H_7)_4NJ$ $M = 313$ theor.

	p	△	M	x	v
	0,392	155	365,8	1,17	57,26
II	0,669	202	404,1	1,29	37,06
	1,077	288	449,1	1,44	25,59
	1,390	360	471,1	1,51	20,80
II	2,266	414	542,7	1,73	14,70
	2,283	481	579,2	1,85	15,56
II	2,338	445	641,0	2,05	16,82
	2,953	551	653,8	2,09	13,59
	3,651	670	664,8	2,13	11,17
II	3,730	671	678,2	2,17	11,15

Das Salz löste sich in CCl_3COOH braunrot.

Der hohe Polymeriegrad der tetraalkylierten Ammoniumsalze zeigt,, daß die CCl_3COOH in hohem Maße polymere Molekeln in Lösung erhalten kann. Daß die depolymerisierende Kraft nur gering ist, beweist die

Dielektrizitätskonstante[16]) ε = 4,5 bei 61° (Walden), die kleiner ist als die der Essigsäure und nur ca. $^1/_5$ von der der Chloressigsäure beträgt. Walden[17]) fand für typische binäre Elektrolyte in Eisessiglösung Assoziationswerte, denen die der Trichloressigsäure nahekommen:

CH_3COOH . . . Salz $N(C_3H_7)_4J$ . . . v. = 16 — 3,7 l . . . x = 2.25 — 3.7
CCl_3COOH . . . Salz $N(C_3H_7)_4J$ . . . v. = 16 — 10 l x = 1.85 — 2.2

31. Diäthylamin-hydrochlorid $(C_2H_5)_2NH.HCl$ $M_{theor.} = 109.5$

p	△	M	x	v
0,2367	211	136,8	1,25	35,46
1,248	1067	142,7	1,30	7,02
1,807	1440	153,1	1,40	5,20
2,313	1820	155,0	1,42	4,11
2,717	2089	159,4	1,46	3,60

Das Salz verhält sich analog den sekundären Aminen und den alkylierten Ammoniumsalzen.

Es folgt eine Reihe von alkylierten Ammoniumchloriden:

32. Mono-amylamin-hydrochlorid $(C_5H_{11}(iso))NH_2.HCl$ $M_{theor.} = 123.5$

p	△	M	x	v
0,3124	302	126,2	1,02	24,79
0,8288	772	131,0	1,06	9,70
1,322	1181	136,6	1,11	6,34
1,900	1558	145,1	1,18	4,69
2,443	2010	148,3	1,20	3,73
2,881	2309	152,2	1,24	3,24

33. Diamylamin-hydrochlorid $(C_5H_{11})_2NH.HCl$
(iso)

$M = 217.5$
theor.

p	△	M	x	v
0,4322	210	251,7	1,16	29,73
0,6657	313	259,5	1,19	23,92
1,004	465	263,4	1,21	15,80
1,313	583	274,8	1,26	12,84
1,878	820	279,4	1,29	9,13
2,365	1007	286,5	1,32	7,43

34. Triamylamin-hydrochlorid $(C_5H_{11})_3N.HCl$
(iso)

$M = 263.5$
theor.

p	△	M	x	v
0,2626	116	276,2	1,05	64,53
0,3085	133	283,0	1,08	56,29
0,7752	321	294,6	1,12	23,32
1,001	397	307,6	1,17	18,86
1,579	612	314,7	1,20	12,,23
2,297	855	320,3	1,22	8,76

35. Tetraamylammoniumchlorid $(C_5H_{11})_4N.Cl$
(iso)

$M = 333.5$
theor.

p	△	M	x	v
0,2583	87	362,2	1,09	86,05
0,4336	128	412,3	1,24	58,49
0,4678	127	450,0	1,35	59,03
0,7252	175	461,1	1,38	42,78
0,9764	252	472,7	1,42	29,71
1,573	396	484,6	1,45	18,90

Aus vorstehenden Daten ersieht man nun folgendes über die alkylierten Ammoniumverbindungen:

Der Polymeriegrad steigt in der Reihe vom Monoamylaminsalz bis zum Tetramylammonium-Salz stark an, und zwar beträgt er für v = 18 l

Monoamylaminhydrochlorid . . . . x = 1.0
Di „ „ . . . . x = 1.19—1,2
Tri „ „ . . . . x = 1.17
Tetra „ ammoniumchlorid . x = 1.45
Diäthylaminhydrochlorid . . . . . x = 1.28
Tetrapropylammoniumjodid . . . . x = 1.55
Tetraäthyl „ „ . . . . x = 3.01

Aus den dazu ausgeführten Messungen der drei andern alkylierten Ammoniumsalze ersieht man, daß der Assoziationsgrad fällt in der Reihenfolge:

$$J > Cl \text{ bzw. } C_2H_5 > C_3H_7 > C_5H_{11}$$

Zum Vergleich mit Essigsäure und Monochloressigsäure seien die Assoziationsgrade für Diäthylaminhydrochlorid angeführt [18]):

V in Litern	Assoziationsgrad $x = \frac{M \text{ gef.}}{M \text{ theor.}}$
CH_3COOH 13.3 — 3	1.32 — 1.75
$CH_2ClCOOH$ 13.4 — 2.8	0.96 — 1.11
CH_3COOH 28 — 3.8	1.25 — 1.46

Die dazugehörigen Dielektrizitätskonstanten betragen:

$$\varepsilon = 6{,}8 \text{ resp. } 20 \text{ resp. } 4{,}5.$$

Aus diesen Werten ersieht man, daß Eisessig und Trichloressigsäure sich in ihrem Verhalten sehr ähnlich sind, wie ja überhaupt Lösungsmittel mit annähernd gleich großen Dielektrizitätskonstanten in ihrem Dissoziations- oder Assoziationsvermögen ähnlich erscheinen. So sind z. B. Basen [19]) in Äthyläther mit der Dielektrizitätskonstanten ε = 4.4: (Walden) monomolekular, Salze schwach assoziiert; in Diphenylamin mit ε = ca. 4 ist das Tetrapropylammoniumjodid stark assoziiert. Chloroform mit der Dielektrizitätskonstanten

ε_{20}= 4,95 (Drude) ist für substituierte Ammoniumbasen ein gutes Lösungsmittel [20]), sie sind durchweg hoch polymer gelöst.

Für die Messungen der angeführten Ammoniumsalze stellte Herr Professor Dr. Walden entgegenkommend 4 Salze zur Verfügung. Das Triamylamin-hydrochlorid wurde aus Triamylamin mit der berechneten Menge konz. HCl gewonnen. Das Tetramylammoniumchlorid wurde dargestellt aus Triamylamin und Amylchlorid.

36. Triäthylsulfinjodid $(C_2H_5)_3SJ$ $M_{theor.}=246$

p	Δ	M	x	v
0,1926	52	451,9	1,84	144,0
0,5100	127	490,0	1,99	58,96
0,9820	221	542,1	2,20	33,87
1,250	251	607,7	2,47	29,83
1,281	249	627,6	2,61	30,06
2,756	525	640,4	2,73	14,26
3,043	533	696,5	2,83	14,04
3,762	627	732,0	2,98	11,94

Die Lösung ist rot.

Das Triäthylsulfinjodid schließt sich in seinem Verhalten den tetraalkylierten Ammoniumjodiden an, es zeigt bei v = 12 l einen Polymeriegrad von 2,98.

c2) Salze organischer Säuren mit Metallen.

Löslich waren Kaliumtrichloracetat und Pikrate.

37. Kaliumtrichloracetat CCl_3COOK $M_{theor.}=201.6$

p	Δ	M	i	v
0,3351	232	176,2	1,14	32,27
0,8077	552	178,5	1,13	13,56
1,472	997	180,1	1,12	7,51

p	△	M	i	v
1,506	1018	180,5	1,12	7,16
1,901	1277	181,6	1,11	5,86
2,220	1478	183,3	1,10	5,07
3,135	2050	186,6	1,08	3,65
3,543	2242	192,8	1,04	3,34
4,489	2740	199,9	1,01	2,73

Das Kaliumsalz der Trichloressigsäure ist also in $C Cl_3 COOH$ schwach dissoziiert.

38. Kaliumpikrat $C_6 H_2 (OK) (NO_2)_3$ $M = 267.1$ theor.

p	△	M	i	v
0,3686	292	154,0	1,8	25,64
0,5796	399	177,2	1,6	18,76
1,048	707	179,1	1,6	10,49
1,490	1001	182,6	1,52	7,52
2,101	1390	184,4	1,50	5,39
2,229	1414	192,3	1,44	5,29

Das Kaliumsalz ist in $C Cl_3 COOH$ gelb gefärbt; es ist anzunehmen, daß die Pikrinsäure durch die Trichloressigsäure glatt aus ihren Verbindungen verdrängt wird:

$$C Cl_3 COOH + C_6 H_2 (NO_2)_3 OK \longrightarrow C Cl_3 COOK + C_6 H_2 (OH) (NO_2)_3$$

Es hätte sich also Kaliumtrichloracetat und freie Pikrinsäure gebildet.

Dazu sei das Verhalten von K- bzw. Na-Pikrat in Eisessig und Monochloressigsäure angeführt:

Eisessig.

Na — pikrat . . . . v = 101 . . . . v = 201
i = 1.97 i = 2,09

Chloressigsäure.

Ka — pikrat . . . . v = 10 l . . . . v = 20 l
i = 1.92 i = 1.95

Trichloressigsäure.

K — pikrat . . . . . v = 10 l . . . . v = 20 l
i = 1,5 i = 1.6

Es zeigt sich also, daß die depolymerisierende Kraft sowohl der Chloressigsäure wie auch der Essigsäure stärker ist wie bei der Trichloressigsäure.

39. Ammoniumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3(ONH_4)$ $M = 246.08$ theor.

p	△	M	x	v
0,3813	303	153,5	1,60	24,70
0,7554	569	162,0	1,52	13,16
1,116	850	174,0	1,42	9,57
1,763	1335	174,5	1,41	6,07
2,438	1830	176,3	1,40	4,44
2,794	1887	180,6	1,36	3,97

Die Lösung war schwach gelb gefärbt. Es spielt sich beim Ammoniumpikrat dieselbe Verdrängungsreaktion ab wie beim K-Salz, möglicherweise spielt bei beiden auch eine geringe elektrolytische Dissoziation mit, da die Trichloressigsäure als starke Säure in H_2O weitgehend ionisiert ist.

Daß der Solvolysationsgrad abnimmt in der Reihe

$$K > NH_4 > N(C_2H_5)_4$$

ersieht man aus dem Vergleich der beiden vorhergenden mit dem nächstfolgenden Salz.

Bei v = 25 l betrug i (der Dissoziationsgrad):

K pikrat . . . . . i = 1.8
NH_4 pikrat . . . . i = 1.6
$(C_2H_5)_4N-\left[C_6H_2(NO_2)_3O\right]$ . . Assozionsgrad x = 1.57

40. Tetraäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_4N-O-C_6H_2(NO_2)_3$ $M = 358$ theor

p	△	M	x	v
0,3872	93	507,6	1,42	80,50
0,5675	132	524,5	1,43	56,71
1,139	252	551,4	1,54	29,70
1,341	291	562,1	1,57	25,73
1,596	339	574,4	1,60	22,08
1,937	401	589,3	1,65	18,67

Die Lösung des Salzes in Trichloressigsäure ist gelb.

Zum Vergleich mit den alkylierten Ammoniumjodiden und -chloriden wurde das vorstehende Pikrat herangezogen. Man ersieht, daß es sich letzteren in seinem Verhalten anschließt und nicht den übrigen Pikraten. Bei v = 25—18 l betrug der Assoziationsgrad x = 1,6. Während das K- und NH_4-Pikrat stark solvolytisch gespalten sind und demnach sich wie Salze schwacher Basen verhalten (siehe organische Basen + Pikrinsäure in den folgenden Messungen) wirkt die Alkylierung des NH_4-Restes polymerisierend. Dieselbe Erscheinung sehen wir in Eisessig, in dem Na-Pikrat total gespalten wird; während Tetrapropylammoniumpikrat garnicht solvolysiert ist. Walden[21]) erklärt diese Erscheinung mit einer Modifizierung und Schwächung der Elektroaffinität vom Pikrinsäure- und Na-ion, die man auch in Trichloressigsäure annehmen kann.

C. Salze organischer Säuren mit organischen Basen.

Um auch über die Molekulargrößen dieser Salze einen Ueberblick zu gewinnen, wurden folgende Messungen gemacht:

41. Äthylbenzyl - β - naphtylamin - pikrat

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N - C_{10}H_7 \times C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \qquad M_{\text{theor.}} = 488$$

p	△	M	i	v
0,1384	56	301,5	1,61	133,70
0,3365	130	315,8	1,55	57,59
0,6808	259	320,7	1,52	28,90
0,8641	322	327,4	1,49	23,25
0,9654	354	332,7	1,47	21,15

Die Lösung ist gelb gefärbt.

Zum Unterschied vom freien Naphtylamin, das sich nur langsam in Trichloressigsäure löst, löste sich das Salz aus substituiertem Naphtylamin und Pikrinsäure sehr leicht. Da die Amine mit CCl_3COOH Salze bilden und diese sich als stärkere Säure erweist, so wird die Pikrinsäure in Freiheit gesetzt und Trichloracetat gebildet. Es handelt sich also bei allen Salzen um einen solvolytischen Vorgang, indem das Lösungsmittel das Salz aufspaltet, resp. die Säure aus ihrem Salz verdrängt:

$$CCl_3COOH + C_{10}H_7N\begin{matrix} R_I \\ R_{II} \end{matrix}\!\!<\!\text{. Pikrins.} \longrightarrow$$

$$C_{10}H_7\ N\begin{matrix} R_I \\ R_{II} \end{matrix}\!\!<\!\text{. } CCl_3COOH + \text{freie Pikrinsäure.}$$

Daß auch eine geringe elektrolytische Dissoziation mitspielt, ist anzunehmen.

42. Methylbenzyl - anilin - prikat $C_6H_5N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \end{matrix}\!\!<$

$\times C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \qquad M_{\text{theor.}} = 426$

p	△	M	i	v
0,4496	188	291,8	1,46	39,81
II 0,7165	293	298,5	1,43	25,55

	p	△	M	i	v
	0,7535	298	308,6	1,38	25,12
	1,021	396	314,2	1,36	18,88
II	1,150	433	324,0	1,32	17,39
	1,378	520	323,4	1,32	14,40
II	1,500	538	340,1	1,25	13,91
	1,816	654	346,6	1,23	11,71
	3,065	1070	349,5	1,22	6,99
II	3,257	1112	357,3	1,19	6,73

Das Salz ist leicht mit gelber Farbe löslich. Die Reaktion mit CCl_3COOH ist dieselbe wie bei den übrigen Salzen aus Amin und Pikrinsäure.

Ein Überblick zeigt das Verhalten der solvolytisch zersetzten Pikrate in Essigsäure, Monochloressigsäure und Trichloressigsäure.

[22] CH_3COOH	[23] $CH_2ClCOOH$	CCl_3COOH
Anilinprikrat	p-Toluindinpikrat	R_{II}-Anilinpikrat
v=58—14.1 l	v=43.9—12.2 l	v=39.8—11.7 l
i=1.52—1.27	i=2.06—1.96	i=1.46—1.23

Aus dem Vergleich ergibt sich, daß die größte depolymerisierende Kraft der Monochloressigsäure zukommt, während in starken Konzentrationen die Trichloressigsäure bis zu fast normalen Werten ansteigt.

43. r - Methyläthylanilinoxyd - pikrat $C_9H_{11}ON \times C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ $M = 378$ theor.

	p	△	M	i	v
	0,1648	96	209,4	1,81	77,97
II	0,1767	101	218,4	1,73	75,84
	0,3942	219	220,1	1,72	43,13
II	0,5553	303	223,6	1,69	24,71
	0,8236	452	222,3	1,70	16,56
II	1,218	657	226,1	1,67	11,39

	p	△	M	i	v
	1,234	661	227,8	1,66	11,32
	2,077	1104	229,5	1,65	6,77
II	2,820	1749	232,7	1,62	5,06
	3,034	1540	240,4	1,57	4,86

Das Salz ist ebenfalls in trichloressigsaurer Lösung gelb. Es schließt sich in seinem Verhalten den übrigen Pikraten an, also Solvolyse in freie Pikrinsäure und Trichloracetat.

Für einige binäre Salze wurde die Solvolysationskonstante $K_0 = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$ aus den gefundenen i- und v-Werten berechnet, und zwar für:

41. Äthylbenzyl-β-naphtylaninpikrat

1. $K_0 = 0{,}0714$
bis 5. $K_0 = 0{,}0197$

im Mittel $K_0 = 0{,}0456$

42. Methylbenzylanilinpikrat

1. $K_0 = 0{,}009\,84$
10. $K_0 = 0{,}054\,51$

im Mittel $K_0 = 0{,}032\,18$

43. r-Methyläthylanilinoxydpikrat

1. $K_0 = 0{,}4429$
bis 10. $K_0 = 0{,}1555$

im Mittel $K_0 = 0{,}2992$

Als nächstes Salz wurde Anthracenpikrat gemessen, eine Verbindung aus 1 Anthracen + 2 Pikrinsäure, im festen Zustand rot.

44. Anthracenpikrat $C_{14}H_{10} \times 2\,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

$M = 636{,}2$ theor.

	p	△	M	i	v
	0,1257	67	228,9	2,78	111,70
	0,2793	121	231,2	2,75	61,87
II	0,3244	170	232,9	2,73	44,00
	0,5841	301	236,7	2,69	24,87
	0,7386	364	247,6	2,57	20,56
II	0,7400	366	246,7	2,58	20,40
II	1,135	549	252,2	2,52	13,60
	1,275	609	255,4	2,49	12,30
II	1,567	731	261,5	2,43	10,24

In Trichloressigsäure löst sich Anthracenpikrat blau, mit steigender Konzentration tiefrot. In Lösung dissoziiert es unter Aufspaltung der Molekeln in 1 Anthracen und 2 freie Pikrinsäure, es verhält sich analog den übrigen organischen Salzen.

Aus den Bestimmungen der Molekulargrößen von Pikraten in Trichloressigsäure ersieht man also, daß sie weitgehend dissoziiert sind, und zwar sowohl die organischen Metallsalze wie auch die rein organischen Verbindungen. In beiden Fällen dürfte es sich um eine Solvolyse handeln, — von Walden Acidolyse benannt —, indem die CCl_3COOH die Salze in Base und Säure aufspaltet, resp. die Säure im Salz verdrängt und selbst an deren Stelle tritt. Daß nebenher eine geringe Jonisation läuft, ist bei der starken Acidität der Trichloressigsäure anzunehmen.

Abweichend verhalten sich die alkylierten Ammoniumpikrate, die sich den Jodiden und Chloriden anschließen und einen ziemlich hohen Polymeriegrad aufweisen. —

Rückschauend hatte nun vorliegende Arbeit folgendes Ergebnis: Die Trichloressigsäure vom Schmelz

punkt 57° und dem Siedepunkt 196,5° erwies sich als gutes Lösungsmittel für die meisten organischen Verbindungen und für manche Salze.

Das Bild der Molekulargrößen zeigte sich recht verwickelt; die organischen Körper sind durchweg monomolekular bis schwach polymer gelöst. Die Amine, die nur durch das Diphenylamin vertreten sind, sind monomolekular, zeigen aber die Tendenz zur Assoziation; sie gehen mit der Trichloressigsäure Verbindungen zu Salzen ein. Daher wurden die gefundenen Werte auf Diphenylamin-Trichloracetat umgerechnet.

Die organischen Säuren verhalten sich monomolekular bis schwach polymer. Ob aliphatische Säuren, auch mit langer Kohlenstoffkette, oder aromatische genommen wurden, blieb gleich. Auch Doppelbindung und Stellungsisomerie bewirkten keinen Unterschied. Ebenso änderte die Einführung verschiedener Gruppen in den Kern nichts am Verhalten der Säuren. Daß die Trichloressigsäure befähigt ist, sich mit manchen schwachen Säuren zu Molekülverbindungen zu vereinigen, beweist die Bildung von $C_6H_5COOH \cdot CCl_3COOH$ aus den Komponenten, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 36,4°.

Alkohole und Phenole sind monomolekular; eine Ausnahme bildet die Pikrinsäure. Dies löst sich schwer und ist noch bei v = 17 l schwach dissoziiert. Es dürfte sich hier um Solvatbildung handeln, wie man aus der Bildung von Säuremolekülverbindungen schließen kann. Daß eine Jonendissoziation der Pikrinsäure mitspielt, dürfte kaum anzunehmen sein, da das Pikrinsäure-Anion in wässeriger Lösung intensiv gelb ist; die Färbung der trichloressigsauren Lösung ist aber nur sehr schwach gelb.

Von Elementen wurde nur das Jod auf seinen Molekularzustand untersucht und festgestellt, daß es in

Trichloressigsäure zweiatomig gelöst ist. Die Trichloressigsäure reiht sich also in ihrem Verhalten gegenüber dem Jod allen bisher untersuchten Lösungsmitteln an.

Ganz anders verhalten sich nun Salze in Trichloressigsäure. Von rein anorganischen Salzen konnte nur das Ammoniumrhodanid untersucht werden, das stark dissoziiert ist. Der hohe Dissoziationsgrad mag erklärt werden aus dem Bestreben der Trichloressigsäure, mit Basen sich zu Salzen zu vereinigen. Der dadurch frei werdende Rhodanwasserstoff ist osmotisch auch wirksam, sodaß eine von der normalen stark abweichende Gefrierpunktsdepression zustandekommt. Möglicherweise spielt auch ein chemischer Vorgang hinein, indem der HCSN auf die CCl_3COOH einwirkt derart, daß Trirhodanessigsäure gebildet wird neben NH_4Cl.

Da die Trichloressigsäure auf Grund ihrer geringen Dielektrizitätskonstante zu den schlechten Jonisierungsmitteln gehört, kommt eine elektrolytische Dissoziation kaum in Frage.

Die alkylierten Ammoniumjodide und -chloride sind im Gegensatz zum Rhodanammon stark polymer. Sie schließen sich in ihrem Verhalten der Essigsäure an, die bei den tetraalkylierten Salzen Assoziationswerte bis $\times \gtrless 3$ zeigt. Lösungsmittel mit annähernd gleich großer Dielektrizitätskonstante wie Trichloressigsäure weisen starke Assoziationen der binären Elektrolyte auf, wie denn Walden[24]) auch sagt: „Die Assoziationskraft der Lösungsmittel steht im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Dielektrizitätskonstante, indem dasselbe gelöste Salz einen umso höheren Assoziationsgrad x aufweist, je kleiner die Dielektrizitätskonstante ε des lösenden Mediums ist."

So ist beispielsweise der Assoziationsgrad x für

$N(C_3H_7)_4J$ in: Lösungsmittel	Diel. Konst. ε	Assoz. grad x
Chloroform	4.95 (Drude)	4—6
Diphenylamin	$\sim$ 4 (Walden)	2.8
Eisessig	6.2 (Drude)	2.25—3.7
Trichloressigsäure	4.5 (Walden)	1.3—3.05
dagegen in:		
Aceton	21.5 (Walden)	1.04
Nitrobenzol	36.5 (Turner)	> 0.71 [< 1.4]

Den Jodiden und Chloriden schließen sich auch die tetraalkylierten Pikrate an, von denen das $(C_2H_5)_4N$-$C_6H_2O(NO_2)_3$ Assoziationswerte von x = 1,44—1,6 ergab bei einer Konzentration von 0,387—1,937 %.

Alle übrigen untersuchten Pikrate zeigen starke Dissoziationen; teils sind sie in Verdünnungen von v $\sim$ 15 l schon bis zu 50 % solvolytisch gespalten. Daß es sich um Solvolyse, nicht um elektrolytische Dissoziationen handelt, wird bewiesen durch die nur sehr geringe Jonisationskraft der Trichloressigsäure Salzen gegenüber. Mit den abgespaltenen Basen verbindet sie sich zu Trichlorcetaten, während die Säure sich frei in der Lösung befindet und auch osmotisch wirksam ist, wie die Dissoziationsgrade zeigen.

Aus den angeführten Messungen erhellt, daß die Trichloressigsäure befähigt ist, 1. in hohem Grade polymere Molekeln in Lösung zu erhalten, 2. in starkem Maße solvolysierend zu wirken und 3. auf Grund der geringen Dielektrizitätskonstanten nur in geringem Betrage die elektrolytische Dissoziation einzuleiten. Sie schließt sich in ihrem Verhalten der Essigsäure an, ist also bei niedriger Dielektrizitätskonstante für typische binäre Elektrolyte ein schlechtes Lösungs- und Jonisierungsmittel. In ihrer Anwendungsmöglichkeit als Lö-

sungsmittel für Elektrolyte ist sie auf alkylierte Ammoniumverbindungen und Pikrate beschränkt; doch löst sie viele Nichtelektrolyte monomolekular. Allerdings wird ihre Verwendung beeinträchtigt durch ihre starke Hygroskopizität und den stark acidativen Charakter der Säure, der leicht Veränderungen bei den gelösten Stoffen hervorruft.

Literaturangabe.

1) Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln; Seite 128.
2) l. c. Seite 131.
3) Zeitschrift für phys. Chem. 94, S. 324.
4) Dissertation Utecht 1922, S. 53.
5) Beilstein II, S. 206.
6) Ber. 18, S. 3339.
7) Meyer-Rimbach, V. Aufl. Grundzüge der theor. Chemie S. 290.
8) Z. f. phys. Ch. 61, S. 273.
9) Z. f. phys. Ch. 83, S. 541.
10) Z. f. phys. Ch. 70, S. 577.
11) Z. f. phys. Ch. 21, S. 239—245.
12) Dissertat. Utecht, S. 10.
13) Ber. 45, S. 1768.
14) Journal of chemical Society 67, S. 681.
15) Centralblatt 1914, II_2, S. 989.
16) Siehe 10.
17) Walden, Molekulargrößen, S. 137.
18) Diss. Utecht, S. 32.
19) Walden, Molekulargrößen, S. 153, 181, 193.
20) Utecht, Dissert., S. 28.
21) Molekulargrößen, S. 140.
22) Molekulargrößen, S. 139.
23) Utecht, Diss., S. 25.
24) Molekulargrößen, S. 312.
25) Berichte 50, S. 1422 ff.

Lebenslauf.

Ich, Henriette (Henny) Meyer, wurde am 7. Januar 1900 in Wilhelmsburg/Elbe als Tochter des Berufsschuldirektors Heinrich Meyer und seiner Frau Olga, geb. Theilmann, geboren. Ich besuchte zunächst 3 Jahre die Volksschule, darauf von Ostern 1909—1913 das Lyzeum zu Wilhelmsburg. Ostern 1913 trat ich in die Untertertia der „realgymnasiastischen Studienanstalt des Klosters St. Johannis" zu Hamburg ein und bestand Ostern 1919 mein Abiturientenexamen, ein Jahr darauf die Prüfung für Lehrerinnen am Oberlyzeum dortselbst. Schon im Herbst 1919 hatte ich mich an der Hamburger Universität immatrikulieren lassen; vom Sommer-Semester 1920 ab studierte ich in Rostock und erledigte hier beide Teile des Verbandsexamens. Darauf stellte mir Herr Professor Dr. W a l d e n liebenswürdiger Weise das Thema für vorliegende Arbeit.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W a l d e n meinen ganz besonderen Dank aussprechen für die wertvolle Förderung und das Interesse, das er meiner Arbeit hat angedeihen lassen.